

© EPODOC / EPO

- PN - JP2000040504 A 20000208
 PD - 2000-02-08
 PR - JP19980205662 19980721
 OPD - 1998-07-21
 TI - MANUFACTURE OF POSITIVE MIX FOR ORGANIC ELECTROLYTE BATTERY
 AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance uniformity, weighing property and moldability and to provide a positive pellet with high conductivity and electrolyte absorbency by granulating slurry comprising a positive active material, conductor, binder and solvent having a specified ratio of solid content of a specified average particle size in a spray drying process. SOLUTION: The average particle size of the solid of slurry is 10 μ m or less, and the content of the solid is 20-50 wt.%. A conductor of graphite or carbon black having an average particle size of 10 μ m or less is preferably contained by 3-7 wt.%, and a binder of a copolymer of tetrafluoroethylene and hexafluoropropylene having an average particle size of 0.1-0.5 μ m is preferably contained by 1-3 wt.%. A solvent is preferably water or a mixture of water and ethanol, and mixed with other solid contents in a wet process, and pulverized to prepare slurry having an average particle size of 10 μ m or less. The conductor and the binder uniformly dispersed in the slurry together with a positive active material develop their functions in a small quantity, granulation is made easy, and globular powder is obtained in a spray dry process.
- IN - YAMAGUCHI NORISHIGE; YAMADA HIROYUKI; KITA SHINOBU
 PA - SONY CORP
 IC - H01M4/02; H01M4/04; H01M4/62; H01M10/40
© WPI / DERWENT
- TI - Anode mix manufacturing method for organic electrolyte batteries, involves forming slurry with specific weight and mean particle diameter and then granulating the slurry
 PR - JP19980205662 19980721
 PN - JP2000040504 A 20000208 DW200018 H01M4/02 008pp
 PA - (SONY) SONY CORP
 IC - H01M4/02 ;H01M4/04 ;H01M4/62 ;H01M10/40
 AB - JP2000040504 NOVELTY - The method involves forming slurry of 20-50 weight percent with 10 μ m or less mean particle diameter of solid contents. The solid contents consists of positive electrode active material, electrically conductive agent, binder and solvent. The slurry is granulated by spray drying.
 - USE - Used for organic electrolyte batteries.
 - ADVANTAGE - The anode mix with excellent uniformity, measurement property and moldability is obtained by forming slurry of specific weight and diameter and granulating it. Anode mix provides conductivity and electrolyte absorbency and so battery with good leakage resistance, discharge characteristic and productivity is obtained.
 - DESCRIPTION OF DRAWING - The figure shows the sectional view of organic electrolyte battery.
 - (Dwg.1/1)
- OPD - 1998-07-21
 AN - 2000-202425 [18]
© PAJ / JPO
- PN - JP2000040504 A 20000208
 PD - 2000-02-08
 AP - JP19980205662 19980721
 IN - YAMAGUCHI NORISHIGE;YAMADA HIROYUKI;KITA SHINOBU
 PA - SONY CORP

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- TI - MANUFACTURE OF POSITIVE MIX FOR ORGANIC ELECTROLYTE BATTERY
- AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance uniformity, weighing property and moldability and to provide a positive pellet with high conductivity and electrolyte absorbency by granulating slurry comprising a positive active material, conductor, binder and solvent having a specified ratio of solid content of a specified average particle size in a spray drying process.
- SOLUTION: The average particle size of the solid of slurry is 10 μm or less, and the content of the solid is 20-50 wt.%. A conductor of graphite or carbon black having an average particle size of 10 μm or less is preferably contained by 3-7 wt.%, and a binder of a copolymer of tetrafluoroethylene and hexafluoropropylene having an average particle size of 0.1-0.5 μm is preferably contained by 1-3 wt.%. A solvent is preferably water or a mixture of water and ethanol, and mixed with other solid contents in a wet process, and pulverized to prepare slurry having an average particle size of 10 μm or less. The conductor and the binder uniformly dispersed in the slurry together with a positive active material develop their functions in a small quantity, granulation is made easy, and globular powder is obtained in a spray dry process.
- I - H01M4/02 ;H01M4/04 ;H01M4/62 ;H01M10/40

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-40504

(P2000-40504A)

(43) 公開日 平成12年2月8日 (2000.2.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード* (参考)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 0 3
4/04		4/04	A 5 H 0 1 4
4/62		4/62	Z 5 H 0 2 9
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-205662

(22) 出願日 平成10年7月21日 (1998.7.21)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 山口 典重

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 株式会社ソニー・エナジー・テック
内

(72) 発明者 山田 弘幸

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 株式会社ソニー・エナジー・テック
内

(74) 代理人 100095588

弁理士 田治米 登 (外1名)

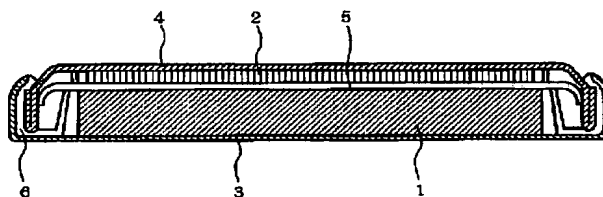
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電解液電池用正極合剤の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 均一性、秤量性、成形性に優れ、正極ペレットに優れた導電性と電解液吸液性を付与する正極合剤を提供する。

【解決手段】 正極活物質、導電剤、結着剤及び溶媒からなる、固形分20～50重量%、該固形分の平均粒径10μm以下のスラリーを調製し、該スラリーを噴霧乾燥方式で造粒することにより有機電解液電池用正極合剤を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質、導電剤、結着剤及び溶媒からなる、固形分20～50重量%、該固形分の平均粒径10 μ m以下のスラリーを調製し、該スラリーを噴霧乾燥方式で造粒することを特徴とする有機電解液電池用正極合剤の製造方法。

【請求項2】 結着剤が、平均粒径0.1～0.5 μ mの4フッ化エチレン・6フッ化プロピレン共重合樹脂からなる請求項1記載の正極合剤の製造方法。

【請求項3】 結着剤の配合比が、正極合剤固形分総量の1～3重量%である請求項1又は2記載の正極合剤の製造方法。

【請求項4】 導電剤が平均粒径10 μ m以下のグラファイト又はカーボンブラックからなり、該導電剤の配合比が、正極合剤固形分総量の3～7重量%である請求項1～3のいずれかに記載の正極合剤の製造方法。

【請求項5】 スラリーの溶媒として、水、または水とエタノールの混合溶媒を使用する請求項1～4のいずれかに記載の正極合剤の製造方法。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の方法で製造された正極合剤をベレットに成形することとを特徴とする有機電解液電池用正極ベレットの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機電解液電池用正極合剤の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】扁平形有機電解液電池は、長寿命、高電圧、高エネルギー密度で、かつ軽量であることを特徴とするので、近年の電子手帳、電子計算機等の小型コードレス電子機器の発達に伴い、益々需要が高まってきている。また、多数の電子機器類において、長寿命化、小型化、薄型化が進む中、その電源として使用される扁平形有機電解液電池も小型、薄型で高性能なものが要望されている。

【0003】図1は、一般的な扁平形有機電解液電池10の断面図である。この扁平形有機電解液電池10の製造方法においては、まず、正極ベレット1が正極缶3内に収容され、負極ベレット2が負極カップ4内に収容され、これら正極ベレット1と負極ベレット2とがセパレータ5を介して積層される。そして、この正極ベレット1が収容された正極缶3と、負極ベレット2が収容された負極カップ4とが、封口ガスケット6を介して有機電解液が満たされた状態でかしめられて密封され、扁平形有機電解液電池10となる。

【0004】ここで、正極ベレット1は、正極活物質に導電剤と結着剤とを混合し、造粒することにより正極合剤を得、その正極合剤を所定の形状にプレス成形することにより製造される。

【0005】この正極活物質としては、電池の種類に依

じて、二酸化マンガン、コバルト酸リチウム、フッ化カーボン、五酸化バナジウム等の粉体が用いられている。

【0006】導電剤としては、グラファイト、カーボンブラック等の炭素粉末が用いられている。

【0007】結着剤としては、4フッ化エチレン樹脂（以下PTFEと記す）、4フッ化エチレン・パーフルオロアルコキシエチレン共重合樹脂（以下PFAと記す）、4フッ化エチレン・6フッ化プロピレン共重合樹脂（以下FEPと記す）等のフッ素樹脂粉末またはその懸濁液が用いられている。なお、結着剤としてフッ素樹脂が用いられるのは、電解液である有機溶媒に対する耐薬品性と、正極ベレットを成形後、乾燥する際の熱処理に対する耐熱性が他の樹脂より優れているためである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところで、正極合剤の特性は、正極ベレットの特性ひいては電池性能に大きく影響する。例えば、一般的に、正極合剤における結着剤の配合比が低い場合、正極合剤の成形性が低下し、電池の組み立て時等で正極ベレット1に欠けや割れが生じ易くなり、取り扱いが困難となるばかりか、欠けたベレット粉が正極缶3と封口ガスケット6との間に噛み込み、耐漏液性を低下させる場合がある。

【0009】一方、結着剤の配合比が高い場合、正極合剤の均一性、秤量性及び電解液吸液性が低下する。そして、この正極合剤の成分の均一性の低下と、正極ベレットに成形する際の秤量バラツキにより電池の容量バラツキが大きくなる。また、結着剤が飛油性を有しているため、電解液と正極活物質の間の反応が低下し、電池の電気的特性を劣化させる。

【0010】また、正極合剤の造粒方法としては、ロータリー打錠形圧縮造粒機、ロール形圧縮造粒機、ロール形解砕造粒機（ロールグラニュレータ）、噴霧乾燥造粒機（スプレードライヤー）等で造粒する方法が用いられている。このうち、圧縮造粒法と解砕造粒法は乾式造粒法であるので、湿式造粒法である噴霧乾燥造粒法と比較して結着剤の分散が劣り、このために結着剤の配合比を高くしないと必要な成形性が得られないという欠点を有している。また、これら乾式造粒法により得られる造粒粒子は、その形状が噴霧乾燥造粒法と比較して角張ってしまうため、秤量性が劣るという欠点を有している。

【0011】一方、噴霧乾燥造粒法は湿式のため、圧縮造粒法や解砕造粒法よりも得られる造粒粒子の均一性に優れ、かつ、得られる造粒粒子の形状が球形のため、造粒粒子の秤量性も優れる。しかし、噴霧乾燥させるスラリーを高温（100℃以上）で噴霧するため、結着能力が高く、常温でも応力で繊維化するため一般的に結着剤として用いられているPTFEを使用した場合には、造粒物の表面でPTFEが繊維化してしまうため、造粒物同士が粘着し秤量性が著しく低下するという欠点を有している。また、PTFEと比較して結着能力が低いFEP

Pを結着剤として用いた場合、正極合剤固形分総量の5重量%以上添加しないと結着能力が低いために球形に造粒できないという欠点を有している。

【0012】このように、均一性、秤量性、成形性に優れた正極合剤を用いて、導電性、電解液の吸液性に優れた正極ペレットを製造するためには、結着剤を適切に選択し、選択した結着剤を含む正極合剤の配合を調整し、選択した結着剤に適した正極合剤の造粒技術が要求される。

【0013】本発明はこのような従来の要求に対し、均一性、秤量性、成形性に優れ、正極ペレットに優れた導電性と電解液吸液性を付与する正極合剤を提供し、耐漏液性、放電特性および生産性に優れた有機電解液電池の製造を可能とすることを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するため、本発明は、正極活物質、導電剤、結着剤及び溶媒からなる、固形分20～50重量%、該固形分の平均粒径10 μ m以下のスラリーを調製し、該スラリーを噴霧乾燥方式で造粒することを特徴とする有機電解液電池用正極合剤の製造方法を提供する。

【0015】特に、好ましい製造方法として、導電剤として平均粒径10 μ m以下のグラファイト又はカーボンブラックを正極合剤固形分総量の3～7重量%使用し、結着剤として平均粒径0.1～0.5 μ mの4フッ化エチレン・6フッ化プロピレン共重合樹脂を使用し、スラリーの溶媒として、水、または水とエタノールの混合溶媒を使用し、これらの混合物を解砕機で湿式混合しながら解砕することにより固形分の平均粒径10 μ m以下のスラリーを得、そのスラリーを噴霧乾燥方式で造粒する方法を提供する。

【0016】また、このようにして製造された正極合剤をペレットに成形することを特徴とする有機電解液電池用正極ペレットの製造方法を提供する。

【0017】本発明の正極合剤の製造方法によれば、正極活物質、導電剤、結着剤がスラリー中で均一に分散し、導電剤と結着剤が少ない配合量でそれぞれの機能を発揮するようになる。したがって、本発明により得られる正極合剤は、均一性、秤量性、成形性に優れたものとなり、また、正極ペレットに優れた導電性と電解液吸液性を付与するものとなる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0019】本発明の正極合剤の製造方法においては、正極合剤の造粒を噴霧乾燥方式で行い、このために使用するスラリーを以下の正極活物質、導電剤、結着剤及び溶媒の混合物から形成する。

【0020】まず、正極活物質としては、電池の種類に応じて、二酸化マンガ、コバルト酸リチウム、フッ化カーボン、五酸化バナジウム等を使用することができ

が、特に、二酸化マンガを使用することが好ましい。

【0021】結着剤としては、PTFE、PFA、FEP等を使用することができ、中でも、造粒物同士の粘着力を低減させるためFEPを使用することが好ましく、またその平均粒径は、分散性の点から、0.1～0.5 μ mとすることが好ましい。

【0022】結着剤の配合比は、正極合剤固形分総量の1～3重量%とすることが好ましい。これによりFEPが、水系スラリーの中で均一に分散し、少ない添加量で正極合剤に必要な結着性を確保することが可能となる。

【0023】導電剤としては、平均粒径10 μ m以下の微細なグラファイト又はカーボンブラックを使用することが好ましく、特に、グラファイトとカーボンブラックの双方を、正極合剤固形分総量の3～7重量%となるように混合することが好ましい。これにより、導電性に優れたグラファイトがスラリーの中で均一に分散することとなるので、少ない添加量で正極ペレットに必要な導電性を確保することが可能となる。また、カーボンブラックは結晶性が発達していないため優れた吸液性を発揮するので、正極ペレットの電解液の吸液性を向上させることが可能となる。

【0024】スラリーの溶媒としては、水、または水とエタノールの混合溶媒を使用することが好ましい。水とエタノールの混合溶媒を使用する場合には、混合溶媒中のエタノールの配合比は、20容積%以下とすることが好ましい。水とエタノールの混合溶媒を使用することにより、水単独を使用する場合に比して、水の蒸発が助長されるので、成形した正極ペレットの乾燥が容易になる。

【0025】なお、スラリーには、以上の各成分の他、必要に応じて界面活性剤等を添加することができる。

【0026】また、以上の正極活物質、導電剤、結着剤及び溶媒からなる混合物は、固形分20～50重量%に調整する。固形分含量が20重量%未満であると、溶媒比が高くなるために乾燥が不十分になり、造粒が困難となる。反対に、50重量%を超えると、スラリーの搬送が困難となる。

【0027】正極活物質、導電剤、結着剤及び溶媒の混合物は、スラリー中の固形分の平均粒径10 μ m以下となるように解砕機で湿式混合する。これにより導電剤および結着剤がスラリー中で均一に分散し、かつ、正極活物質と導電剤が解砕されることでより造粒し易くなり、少ない導電剤および結着剤の添加量で正極ペレットに必要な導電性および正極合剤の結着性を確保することができるため、均一性、成形性に優れ、正極ペレットに優れた導電性と電解液吸液性を付与することのできる正極合剤を得ることができる。

【0028】湿式混合したスラリーは、噴霧乾燥方式で造粒して顆粒状とする。噴霧乾燥方式で造粒することにより、造粒後の正極合剤粒子を球形形状にし、その秤量

性を向上させることができる。特に、結着剤としてFEPを使用した場合には、造粒物同士が粘つかないので、容易に造粒後の正極合剤粒子を球形形状にすることができる。

【0029】こうして製造された本発明の正極合剤は、常法にしたがってベレットに成形することができる。例えば、プレス成形し、加熱脱水することにより、図1に示した扁平形有機電解液電池10に使用する正極ベレット1を製造することができる。

【0030】また、こうして製造された正極ベレットは、種々の有機電解液電池（例えば、リチウムイオン二次電池等）に使用することができる。

【0031】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

【0032】実施例1

2450サイズ（電池外径φ24.5mm、電池総高5.0mm）の二酸化マンガ・リチウム電池用の正極ベレットを、以下のような手順にて作製した。

【0033】まず、電解二酸化マンガンを400℃で4時間熱処理した β - MnO_2 （正極活物質）と、平均粒径が6 μm のグラファイト（導電剤）と平均粒径が0.1 μm のカーボンブラック（導電剤）と、平均粒径が0.2 μm のFEPの水溶性懸濁液を乾燥重量比で93.5:4:1:1.5の割合で混合し、その混合物に固形分が30重量%になるように純水を加え、その後、解砕機で固形分の平均粒径が10 μm 以下になるまで湿式混合しながら解砕し、得られたスラリーを噴霧乾燥方式（アトマイザー回転数：10000rpm、送風温度：200℃、排気温度：100℃）で造粒して正極合剤とした。

【0034】次にこの正極合剤を所定の金型内に充填後、外径φ20.0mm、高さ3.1mmにプレス成形し、400℃で12時間真空乾燥して正極ベレットを作製した。

【0035】実施例2

正極合剤の配合比を、 β - MnO_2 :グラファイト:FEP=91.5:7:1.5にした以外は実施例1と同様にして正極ベレットを作製した。

【0036】実施例3

スラリーの溶媒として、純水に代えてエタノール20容積%の水を使用した以外は実施例1と同様にして正極ベレットを作製した。

【0037】比較例1

電解二酸化マンガンを400℃で4時間熱処理した β - MnO_2 と平均粒径が6 μm のグラファイトと平均粒径が0.1 μm のカーボンブラックと平均粒径が0.2 μm のPTFEの水溶性懸濁液を乾燥重量比で93.5:4:1:1.5の割合で混合し、その混合物をロール形圧縮造粒機で造粒して正極合剤とした。次にこの正極合

剤を所定の金型内に充填後、外径φ20.0mm、高さ3.1mmにプレス成形し、400℃で12時間真空乾燥して正極ベレットを作製した。

【0038】比較例2

正極合剤の造粒方法としてロール形解砕造粒機を用いて解砕造粒したこと以外は、比較例1と同様にして正極ベレットを作製した。

【0039】比較例3

スラリーの湿式混合において、固形分が15重量%になるように水を加えたこと以外は、実施例1と同様にして正極ベレットを作製した。

【0040】比較例4

スラリーの湿式混合において、固形分が55重量%になるように水を加えたこと以外は、実施例1と同様にして正極ベレットを作製した。

【0041】比較例5

スラリーの湿式混合において、固形分の平均粒径が10 μm 以上の解砕状態であること以外は、実施例1と同様にして正極ベレットを作製した。

【0042】評価

以上のようにして作製された実施例及び比較例の各正極ベレットについて、(a)質量バラツキ、(b)ハンドリング性、(c)電解液吸液性を以下のように測定した。結果を表1に示す。

【0043】(a)質量バラツキ

質量を測定精度1mgの電子天秤にて測定し、そのバラツキを標準偏差により調べた。(n=100個)

(b)ハンドリング性

各正極ベレットを20cmの高さからステンレス板上に自然落下させ、割れ、欠けの発生を目視にて確認し、割れ・欠け発生率を求めた。(n=20個)

(c)電解液吸液性

各正極ベレットを電解液の中に5分間含浸し、その含浸による正極ベレットの電解液吸液量（含浸前後の正極ベレットの質量差）を測定精度1mgの電子天秤にて測定した。なお電解液は、プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンを60:40の体積比で混合したものに、過塩素酸リチウムを0.7mol/L溶解させたものを用いた。(n=10個)

【0044】また、各正極ベレットを用い、以下のようにして、図1の扁平形有機電解液電池10と同様の断面構造を有する扁平形有機電解液電池として、2450サイズ（電池外径φ24.5mm、電池総高5.0mm）の二酸化マンガ・リチウム電池を作製した。即ち、まず、負極ベレット2としてリチウム金属をディスク状に成形したものを、所定厚のステンレス板の片面にニッケルメッキを施した負極カップ（負極端子）4に収納し、次に、各実施例及び比較例で作製した正極ベレット1を、所定厚のステンレス板の片面にニッケルメッキを施した正極缶（正極端子）3内に収納した。そして、上記

負極ベレット2と正極ベレット1の間に不織布を円状に打ち抜いたセパレータ5を挟んで積層し、正極缶3と負極カップ4を、ポリプロピレンを所定の形状に射出成形した封口ガスケット6を介してかしめることで電池を作製した。なお、電解液は、電解液吸液性試験で用いたものと同じのプロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンを60:40の体積比で混合したものに、過塩素酸リチウムを0.7モル/L溶解させたものを用いた。

【0045】得られた各電池について、(d)正極合剤粉体が正極缶3と封口ガスケット6の間に挟まれる異物噛込み不良、(e)耐漏液性、(f)電池の内部抵抗及び(g)放電特性を次のように評価した。結果を表1に示す。

【0046】(d)異物噛込み不良

アッセンブリ後の電池を解体し、20倍の光学顕微鏡で正極缶と封口ガスケットの間に異物が挟まれているかどうかを調べた。(n=50個)

(e)耐漏液性

温度60℃、相対湿度90%環境下で保存し、保存開始後50日までに漏液した電池の発生数を目視で調べた。

(n=50個)

(f)電池の内部抵抗及び(g)放電特性

内部抵抗は温度20℃下、1kHzの正弦波交流法にて測定し、放電特性は温度20℃下、負荷抵抗は1kΩと6.8kΩで放電し、その電気容量を終止電圧2.0Vで測定することで評価した。(n=10個)

【0047】

【表1】

	実施例			比較例				
	1	2	3	1	2	3	4	5
〔正極ベレット製造法〕								
活物質:導電剤:結着剤	*1	*2	*1	*3	*3	*1	*1	*1
造粒方式	A	A	A	B	C	A	A	A
噴霧乾燥用スラリー								
固形分濃度(wt%)	30	30	30	—	—	15	55	30
平均粒径(μm)	≤10	≤10	≤10	—	—	≤10	≤10	>10
溶媒	水	水	エタノール/水	—	—	水	水	水
〔正極ベレット〕								
(a)質量(g)	2.703	2.701	2.706	2.712	2.703	2.709	2.711	2.695
質量標準偏差	0.009	0.006	0.007	0.037	0.034	0.028	0.029	0.031
(b)7V _レ の発生率(%)	0	0	0	75	80	10	5	25
(c)吸液量(mg)	431	389	433	335	330	435	431	429
〔二酸化マンガンのリチウム電池〕								
(d)噛込み不良(%)	0	0	0	56	68			
(e)漏液発生数	0	0	0	4	8			
(f)内部抵抗(Ω)	4.8	5.1	4.3	6.2	6.4			
(g)放電容量(mAh)								
1kΩ放電時	405	398	417	333	321			
6.8kΩ放電時	569	567	569	567	561			
(表注)								
*1)β-MnO ₂ :グラファイト(6μm):カーボンブラック(0.1μm):FEP(0.2μm)								
=93.5:4:1:1.5								
*2)β-MnO ₂ :グラファイト(6μm):FEP(0.2μm)								
=91.5:7:1.5								
*3)β-MnO ₂ :グラファイト(6μm):カーボンブラック(0.1μm):PTFE(0.2μm)								
=93.5:4:1:1.5								
造粒方式 A:噴霧乾燥								
B:圧縮造粒								
C:解砕造粒								

【0048】表1に示すように、実施例1～3の正極ベレットの質量の標準偏差は0.006～0.009であ

り、従来法による比較例1～5の正極ベレットの質量の標準偏差0.028～0.037に対して小さいことが

確認された。この原因は、本発明の方法で作製した実施例の正極合剤は、造粒物同士が粘つきがなく、かつ、造粒形状も球形のため、摺り切りによる秤量性に優れるためと推察される。

【0049】次に、実施例1～3の正極ペレットは、従来法による比較例1～5の正極ペレットと比較して、強度が高くハンドリング時の衝撃等による割れ、欠けが生じにくいことが確認された。この原因も本発明の方法で作製した実施例の正極合剤は、造粒物同士の圧縮による結着剤力が強いものと推察される。

【0050】次に、本発明の方法で作製した実施例1、実施例3の正極ペレットは、従来法による比較例1、比較例2の正極ペレットと比較して、電解液吸液性に優れることが確認された。この原因は本実施例の正極合剤は、結着剤がFEPなので、PTFEを使用した比較例の正極合剤に比してプレス成形時に繊維化せず、脱油性が小さく、また本実施例の正極合剤は、造粒方式が噴霧乾燥方式なので造粒物の形状が球形となり、プレス成形時に均一な空間が出来易く、その空間が電解液の通路になるためと推察される。

【0051】また、実施例1～実施例3の正極ペレットの水分含量をカールフィッシャー法により測定したところ、実施例3では実施例1、実施例2と比較して、有機電解液電池にとって大敵である正極ペレットの水分含有量が10～20%少ない結果が得られた。この原因はスラリーの溶媒に用いたエタノール20容積%中のエタノールが、正極ペレットの乾燥時に水の蒸発を助長したためと推察される。

【0052】さらに、正極ペレットを使用した電池の評価に関し、本実施例の正極ペレットを使用した電池の場合、従来法による比較例1及び比較例2の正極ペレットを使用した電池と比較して異物噛込み不良が格段に改善されていることが確認できる。この原因は、本実施例による正極ペレットは、造粒物同士の圧縮による結着力が強いと、電池アセンブリ時に正極ペレットの欠け、割れがないためと推察される。

【0053】また、漏液発生数についても、本実施例の正極ペレットを使用した電池の場合、従来法による比較例1及び比較例2の正極ペレットを使用した電池と比較して格段に改善されていることが確認できる。これも、本実施例による正極ペレットは、造粒物同士の圧縮による結着力が強いと、電池アセンブリ時に正極ペレ

ットの欠け、割れがないためと推察される。

【0054】電池の内部抵抗に関しては、本実施例の正極ペレットを使用した電池は、従来法による比較例1及び比較例2の正極ペレットを使用した電池と比較して低い傾向が認められた。これは、比較例1及び比較例2の電池では導電剤の分散性が劣るために内部抵抗が高いのであると推察される。

【0055】1kΩ及び6.8Ωの放電試験においても、上述の内部抵抗の結果と相応する傾向が認められた。

【0056】実施例4

次の実験例No.1～No.5のように正極ペレットの作製条件を変え、得られた正極ペレットについて、上述と同様に(a)質量バラツキ、(b)ハンドリング性及び(c)電解液吸液性を評価した。さらに、上述と同様に電池を作製し、その電池の(d)異物噛込み不良、(e)耐漏液性、(f)電池の内部抵抗及び(g)放電特性の各評価を行った。これらの結果を表2に示す。

【0057】No.1

正極合剤の結着剤として、平均粒径が1μmのFEPの水溶性懸濁液を用いたこと以外は、実施例1と同様にして正極ペレットを作製した。

【0058】No.2

正極合剤における結着剤の配合比として、正極合剤総量の3.5重量%としたこと以外は、実施例1と同様にして正極ペレットを作製した。

【0059】No.3

正極合剤の導電剤として、平均粒径が15μmのグラファイトを用いたこと以外は、実施例1と同様にして正極ペレットを作製した。

【0060】No.4

正極合剤の配合比がβ-MnO₂:グラファイト:カーボンブラック:FEP=96:1.5:1:1.5であること以外は実施例1と同様にして正極ペレットを作製した。

【0061】No.5

正極合剤の配合比がβ-MnO₂:グラファイト:カーボンブラック:FEP=90.5:7:1:1.5であること以外は実施例1と同様にして正極ペレットを作製した。

【0062】

【表2】

実施例4 (No.)	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
〔正極ペレット材料 wt.%〕					
〔平均粒径〕					
活物質(β-MnO ₂):	93.5	91.5	93.5	96	90.5
導電剤(グラファイト):	4	4	4	1.5	7
	(6μm)	(6μm)	(15μm)	(6μm)	(6μm)
(カーボンブラック):	1	1	1	1	1

	(0.1 μ m)	(0.1 μ m)	(0.1 μ m)	(0.1 μ m)	(0.1 μ m)
結着剤(FEP) :	1.5	3.5	1.5	1.5	1.5
	(1 μ m)	(0.2 μ m)	(0.2 μ m)	(0.2 μ m)	(0.2 μ m)

〔正極ペレット〕

(a) 質量(g)	2.713	2.705	2.704	2.708	2.715
(b) 7 μ l 液発生率(%)	15	0	0	0	0
(c) 吸液量(mg)	434	355	436	437	440

〔二酸化マンガンのリチウム電池〕

(d) 噛込不良(%)	0	0	0	0
(e) 漏液発生数	0	0	0	0
(f) 内部抵抗(Ω)	7.6	5.9	9.2	4.4
(g) 放電容量(mAh)				
1k Ω 放電時	354	376	315	415
6.8k Ω 放電時	566	569	555	545

【0063】表2の結果において、No.2の電池の内部抵抗が、前述の実施例1～3に比して高いが、この原因は、不導体である結着剤の配合比が高いためと推察される。

【0064】No.3の電池の内部抵抗も実施例1～3に比して高いが、この原因は、導電剤の粒径が大きいため、同一配合比の場合、粒径が小さい導電剤に対し表面積比が小さくなり、導電剤としての効率が低下したためと推察される。

【0065】No.4の電池の内部抵抗も実施例1～3に比して高いが、原因は、導電剤の正極合剤における配合比が2.5重量%と低いために、正極ペレットに必要な導電性が低下したためと推察される。

【0066】No.2～4の電池の1k Ω の放電試験においては、上述の内部抵抗の結果と相応して、実施例1～3の電池に対して、放電容量が低い傾向が認められた。

【0067】6.8 Ω の放電試験においては、No.5の電

池だけが、他の電池に対し放電容量が低い、この原因は、正極合剤における導電剤の配合比を高くしたことにより、正極活物質である二酸化マンガンのインプット量が減ったためと考えられる。

【0068】

【発明の効果】本発明の正極合剤は、均一性、秤量性、成形性に優れ、正極ペレットに優れた導電性と電解液吸液性を付与するものとなる。したがって、本発明の正極合剤からなる正極ペレットを用いることにより、耐漏液性、放電特性及び生産性に優れた有機電解液電池の製造を可能とすることが可能となる。

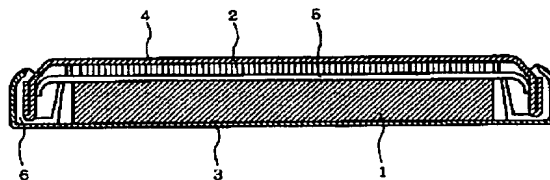
【図面の簡単な説明】

【図1】 扁平形有機電解液電池断面図である。

【符号の説明】

1…正極ペレット、2…負極ペレット、3…正極缶、4…負極カップ、5…セパレータ、6…封口ガasket、10…扁平型有機電解液電池

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 喜多 忍
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地
の1 株式会社ソニー・エナジー・テック
内

Fターム(参考) 5H003 AA01 AA08 BA01 BA03 BA05
BB11 BB12 BB15 BC01 BD02
BD04
5H014 AA02 BB01 BB05 BB06 EE01
EE02 EE07 HH01 HH06
5H029 AJ02 AJ14 AK02 AL12 AM03
AM04 AM05 AM06 BJ03 CJ02
CJ03 CJ06 CJ08 DJ08 EJ04
EJ05 EJ12 HJ01 HJ05

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)